ÜBER DIE EINWIRKUNG

VON

PHTALYLCHLORID AUF BENZOYLACETON

UND

ÜBER DIE KONDENSATION

VON

PHTALYLBENZOYLACETON MIT RESORCIN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

EINER

HOHEN NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

DER

EBERHARD-KARLS-UNIVERSITÄT

ZU TÜBINGEN

VORGELEGT VON

BERTHOLD KOCH

AUS

GROSSRUDESTEDT.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

WÜRZBURG.

C. J. BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI

1903.

Von der Fakultät angenommen am 14. Juli 1903.

Dem

Andenken meines Vaters

in

herzlicher Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552717_0069

Nachstehende Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor *Bülow*, ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. C. Bülow

meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das Interesse und die Unterstützung die er mir bei der Ausführung dieser Arbeit hat zu Teil werden lassen.

Einleitung.

Der Gedanke, ausgehend vom Phtalylchlorid und Körpern, die eine reaktionsfähige Methylengruppe besitzen, zu neuen Kondensationsprodukten zu gelangen, wurde zu gleicher Zeit von *E. Fischer* und *Wislicenus* verwirklicht. Ausgehend vom Acetessigester gelangte *E. Fischer*[1]) durch Kondensation des Natracetessigesters mit Phtalylchlorid zum Phtalylacetessigester; der bei dieser Reaktion sich abspielende Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_6H_4(CO)_2Cl_2 + 2\,NaC_6H_9O_3 = 2\,NaCl + C_6H_{10}O_3 + C_6H_4(CO)_2C_6H_8O_3.$$

Das Reaktionsprodukt wurde in einer späteren Arbeit von *Bülow*[2]) näher beschrieben.

J. Wislicenus,[3]) der sich bei seinen Untersuchungen dem Malonsäureester zuwandte, erhielt

[1]) B. B. 16. 651.

[2]) Ann. 236. 184.

[3]) Sitzungsberichte der Münchener Akademie der Wissenschaften, math. phys. Klasse Bd. 14. Jahrgang 1884. Seite 217.

durch Einwirkung von Phtalylchlorid auf das Natriumsalz dieses Esters den Phtalylmalonsäureester, dessen Darstellung sich folgenderweise formulieren lässt.

$$C_6H_4(CO)_2Cl_2 + 2\ NaC_7H_{11}O_4 = 2\ NaCl + C_7H_{12}O_4 + C_{15}H_{14}O_6.$$

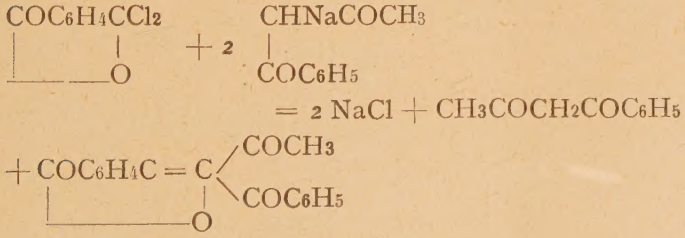
Mir wurde nun die Aufgabe, zu untersuchen, in wie weit sich das Benzaylaceton in seinem Verhalten gegenüber dem Phtalylchlorid den beiden oben genannten Verbindungen anschliesst.

Theoretischer Teil.

Phtalylbenzoylaceton.

Die Kondensation von Phtalylchlorid mit Benzoylaceton geht in analoger Weise wie die von Acetessigester mit Phtalylchlorid vor sich. Es resultiert ein Körper, dem der Name Phtalylbenzoylaceton gegeben wurde.

Das Phtalylbenzoylaceton entsteht, wenn man Phtalylchlorid auf das Natriumsalz des Benzoylacetons einwirken lässt, entsprechend den modernen Ansichten über die Konstitution des Phtalylchorid im Sinne folgender Gleichung:



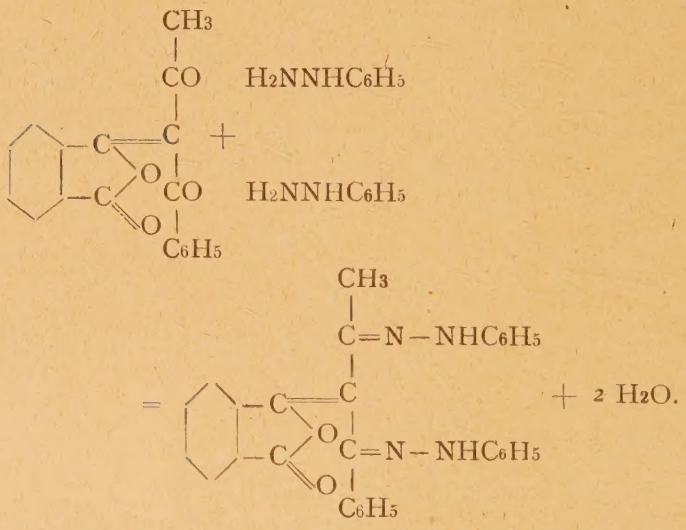
Der neue Körper, ein Diketon wurde, um seine Struktur zu beweisen, einigen Reaktionen unterworfen.

Ein Versuch mit Alkohol und Eisenchlorid im Reagenzrohr zeigt die charakteristische Reaktion der Diketone. Zum Nachweis der beiden Carbonylgruppen wurden Kondensationen ausgeführt mit Phenylhydrazin, Paranitrophenylhydrazin, Parabromphenylhydrazin, Semicarbazidchlorhydrat und Hydroxylamin.

Ausserdem wurde eine Aufspaltung des Körpers mit Wasser, mit wässrigem und mit alkoholischem Ammoniak ausgeführt.

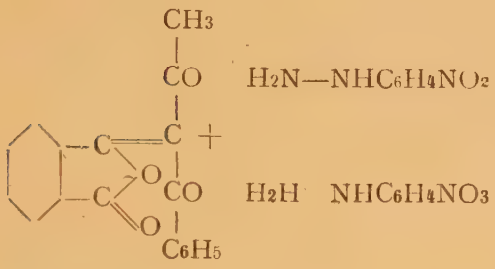
Phtalylbenzoylacetondihydrazon.

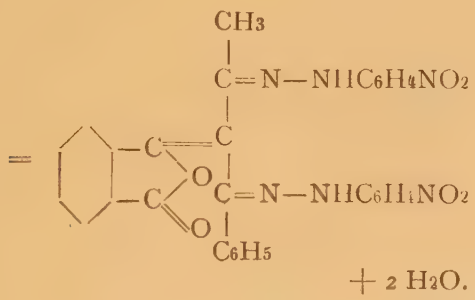
Behandelt man das Phtalylbenzoylaceton mit Phenylhydrazin, so bildet sich unter Wasseraustritt das Phtalylbenzoylacetondihydrazon nach folgender Gleichung:



Phtalylbenzoylacetondiparanitrohydrazon.

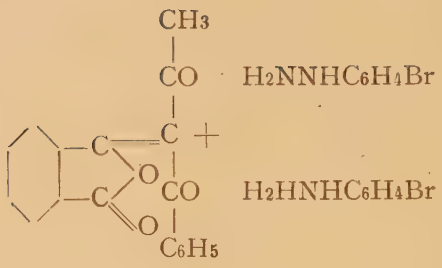
Lässt man auf das Phtalylbenzoylaceton das Paranitrophenylhydrazin in geeigneter Weise einwirken, so entsteht unter Austritt von zwei Molekülen Wasser nach nachstehender Gleichung das Phtalylbenzoylacetondiparanitrohydrazon:

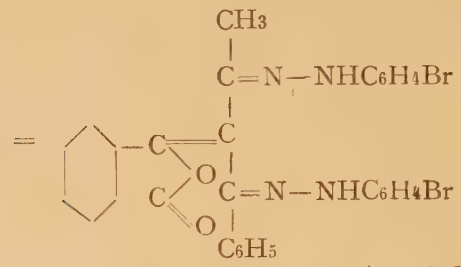




Phtalylbenzoylacetondiparabromhydrazon.

Mit Parabromphenylhydrazin reagiert das entstandene Diketon auch und zwar bildet sich Phtalylbenzoylacetondiparabromhydrazon nach der Gleichung:





+ 2 H_2O.

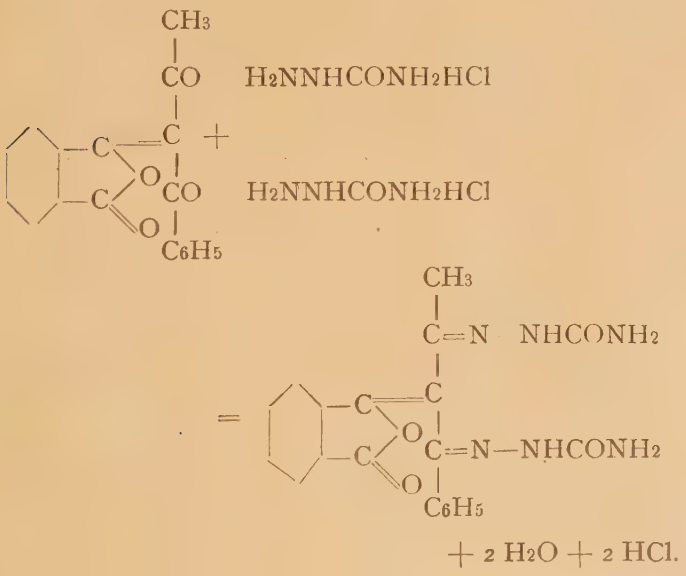
Mit allen drei Hydrazonen wurde ein Versuch angestellt, durch Behandeln mit Kaliumdichromat und conc. Schwefelsäure die Bülow'sche Hydrazonreaktion zu erhalten. Die Versuche führten jedoch zu keinem positiven Resultat, der Grund ist beim Phtalylbenzoylacetondihydrazon wahrscheinlich das Vorhandensein zweier Hydrazinreste; bei den beiden anderen Produkten war von vornherein schon auf wenig Erfolg zu rechnen, da ja die Reaktion erfahrungsgemäss bei para substituierten Hydrazonen nicht eintritt.

Phtalylbenzoylacetondisemicarbazon.

Für die Darstellung von Semicarbazidverbindungen giebt *A. Bayer*[1]) eine Vorschrift, die bei

[1]) B. B. 27. 1918.

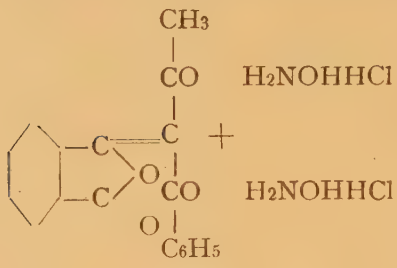
der Darstellung des Phtalylbenzoylacetondisemicarbazons befolgt wurde. Sie wurde nur insofern abgeändert, als der Hauptteil des Natriumchlorids, welches sich bildet, wenn man salzsaures Semicarbazid mit Natriumazetat versetzt, abfiltriert wurde. Lässt man nämlich das Natriumchlorid in der Lösung, so ist dasselbe am Ende der Reaktion trotz häufigen Auswaschens mit Wasser nur schwer ganz vollständig vom Carbazon zu trennen. Die Reaktion selbst geht vor sich nach dem Schema:

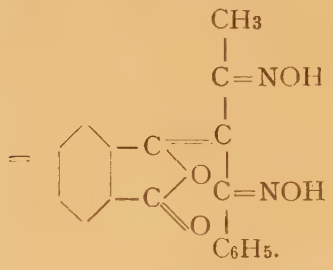


Phtalylbenzoylacetondioxim.

Bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Phtalylbenzoylaceton bildet sich unter Austritt von zwei Molekülen Wasser und Abspaltung

zweier Moleküle Salzsäure das Phtalylbenzoylacetondioxim gemäss nachstehender Gleichung:





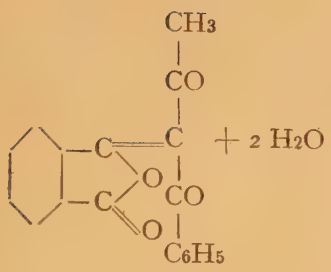
+ 2 HCl + 2 H_2O.

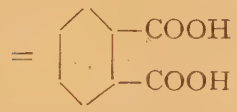
Spaltungsprodukte des Phtalylbenzoylacetons.

Aufspaltung durch Wasser.

J. Wislicenus[1]) führte eine Zersetzung des Phtalylmalonsäureesters durch Wasser aus, wobei der Körper in Phtalsäure und Malonsäureäthylester, der sich bei der Reaktion nicht weiter zersetzt, zerfällt. Das Phtalylbenzoylaceton verhält sich bei der Aufspaltung durch Wasser fast ebenso wie obiger Ester, die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

[1]) Ann. 242. 31.





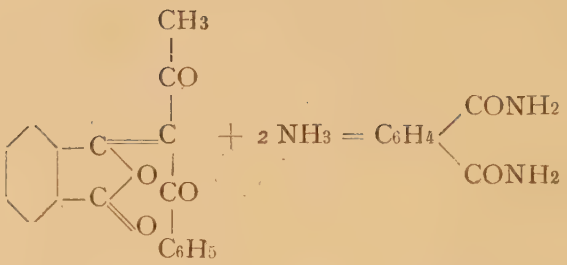
Das gebildete Benzoylaceton wird durch die längere Wirkung des Wassers (man muss einen Tag lang kochen bis sämmtliches Benzoylaceton überdestilliert ist) auch etwas zerlegt, es liessen sich jedenfalls deutlich Spuren von Acetophenon nachweisen.

Aufspaltung durch Ammoniak.

Was nun die Aufspaltung durch Ammoniak anlangt, so gelangten sowohl *Bülow* (bei der Aufspaltung des Phtalylacetessigesters) als auch *J. Wislicenus* (bei der Aufspaltung des Phtalylmalonsäureesters) beim Arbeiten in der Kälte zu Phtalyldiamid, beim Aufspalten in der Hitze jedoch zu Phtalimid und anderen Spaltungsprodukten.

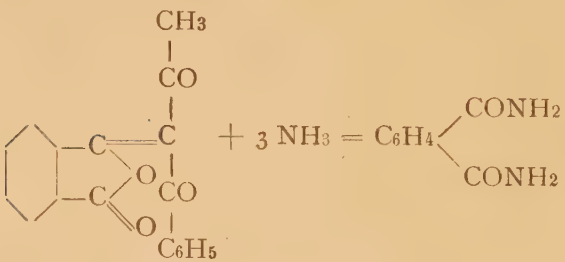
Merkwürdigerweise liefert das Phtalylbenzoylaceton sowohl in der Kälte als auch in der Hitze bei der Aufspaltung durch Ammoniak beide Male Phtalyldiamid.

Das Phtalylbenzoylaceton wird durch alkoholisches Ammoniak in der Kälte gespalten in Phtalyldiamid und Benzoylaceton:



$$+ CH_3COCH_2COC_6H_5.$$

Lasse ich dagegen das alkoholische Ammoniak in der Hitze einwirken, so greift Ammoniak auch das Benzoylaceton an unter Bildung von Benzoylacetonamin:



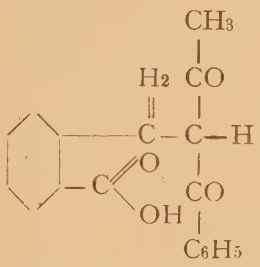
$$+ C_6H_5COCH_2CNHCH_3 + H_2O.$$

Arbeitet man in der Hitze mit wässrigem Ammoniak, so geht die Spaltung in derselben Weise vor sich, nur wird das gebildete Benzoylacetonamin teilweise wieder zerlegt, es liessen sich beträchtliche Mengen Acetophenon nachweisen.

Benzoylacetonbenzylorthocarbonsäure.

Aus dem Phtalylacetessigester stellte *Bülow* durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig eine

Verbindung dar, die er Benzylacetessigesterorthocarbonsäure nennt. Durch die gleiche Reaktion entsteht aus dem Phtalylbenzoylaceton die Benzoylacetonbenzylorthocarbonsäure. Es kommt ihr die folgende Formel zu:

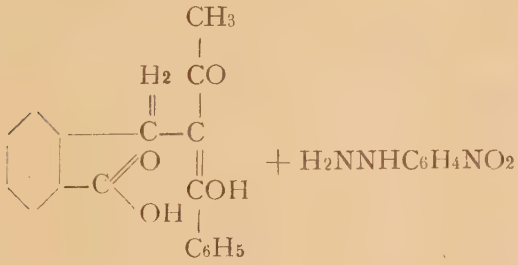


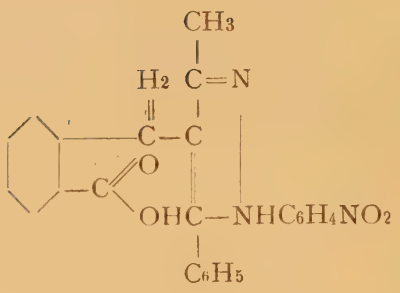
Das tatsächlich eine Carbonsäure vorliegt ersieht man daraus, dass der neue Körper sich in verdünnter Natriumkarbonatlösung auflöst, aus der er durch Essigsäure wieder abgeschieden wird.

Um ferner darzulegen, dass vorstehende Verbindung entstanden ist, wurde sie mit Paranitrophenylhydrazin und Hydroxylamin kondensiert.

Pyrazol der Benzoylacetonbenzylorthocarbonsäure.

Die Kondensation der Benzoylacetonbenzylorthocarbonsäure mit Paranitrophenylhydrazin geht in folgender Weise vor sich:



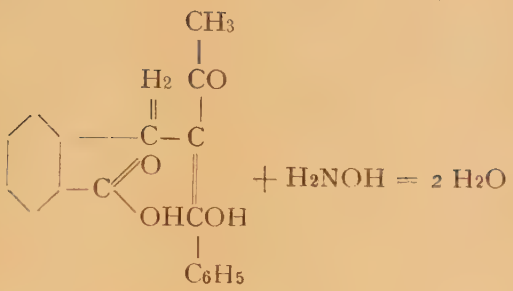


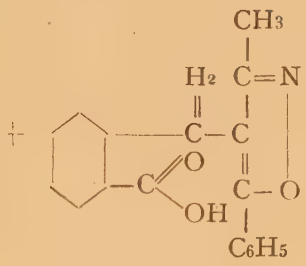
+ 2 H_2O.

Die Carbonsäure ist also zur Bildung dieses neuen Körpers vorher aus der Keto, in die Enolform übergegangen, der neue Körper wäre also ein 2 paranitrophenyl 3 phenyl 4 benzoylorthocarbonsäure 5 methyl Pyrazol. Auch er löst sich leicht in verdünntem Natriumkarbonat und wird aus der Lösung durch Essigsäure wieder ausgefällt. Der Beweis seiner Struktur wird mit beim Isoxazol gegeben werden.

Isoxazol der Benzoylacetonbenzylorthocarbonsäure.

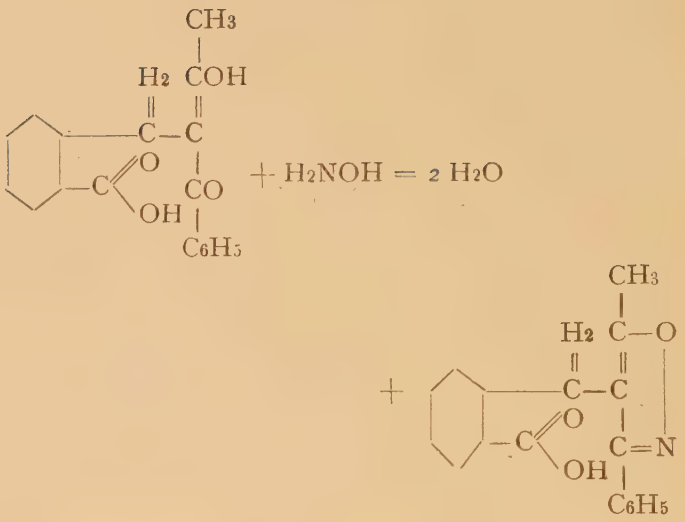
In analoger Weise wie mit Paranitrophenylhydrazin geht die Kondensation von Benzoylacetonbenzylorthocarbonsäure mit salzsäurem Hydroxylamin vor sich:





Es bildet sich dabei ein 3 phenyl 4 benzoyl-orthocarboncäure 5 methyl Isoxazol. Der Körper ist als Abkömmling einer Carbonsäure löslich in verdünntem Natriumkarbonat und wird aus der Lösung durch Essigsäure wieder abgeschieden.

Es könnte nun hier der Einwurf gemacht werden, dass die Annahme der Enolform in einem C Atom, das der Phenylgruppe benachbart ist, und damit die Strukturformeln der beiden letztgenannten Verbindungen eine willkürliche sei, denn der Vorgang liesse sich ja auch in folgender Weise formulieren:



Dieser Einwurf wäre jedoch nicht berechtigt, da vor Kurzem von *Bülow*[1]) und *Ries* der Wahrscheinlichkeitsbeweis geliefert worden ist, dass derartigen Verbindungen immer die obige Form zukommen muss, d. h. dass die Ketogruppe dem Methyl, die Enolgruppe dem Phenyl benachbart ist.

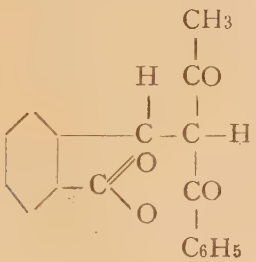
Phtalidylbenzoylaceton.

Die Reduktion des Phtalylbenzoylacetons zu einer Carbonsäure liefert recht geringe Ausbeuten, es wurden deshalb mehrfach Versuche angestellt einen andern, bessern Weg zur Darstellung der

[1]) B. B. 36.

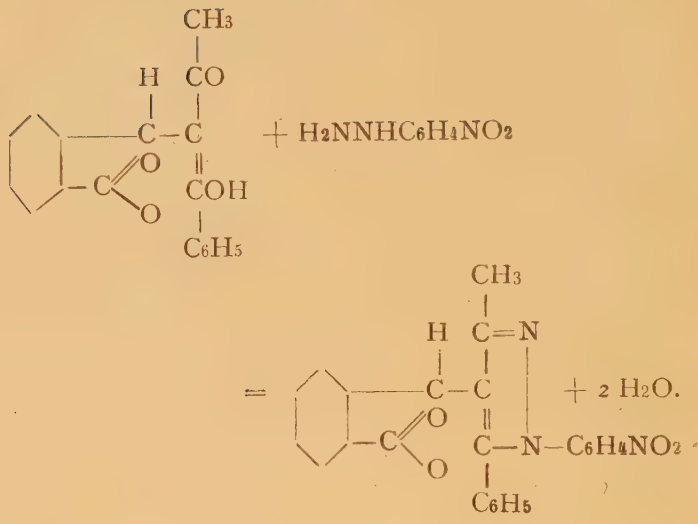
Benzoylacetonbenzylorthocarbonsäure zu finden. Diese Versuche waren jedoch nur insofern erfolgreich, als sie zur Auffindung eines andern Reduktionsproduktes des Phtalylbenzoylacetons führten. Leitet man nämlich die Reduktion in geeigneter Weise, so erhält man ein Produkt, in dem nicht wie in der Benzoylacetonbenzylorthocarbonsäure 4, sondern nur zwei Wasserstoffatome angelagert sind. Der Körper ist in verdünnter Natriumkarbonatlösung vollkommen unlöslich, es kann also nicht eine Carbonsäure entstanden sein.

Seine Formel ist die folgende:



Pyrazol des Phtalidylbenzoylacetons.

Zum Strukturbeweis des Phtalidylbenzoylacetons wurde dasselbe mit Paranitrophenylhydrazin kondensiert:



Auch dieser Körper ist nicht löslich in Natriumkarbonatlösung, derselbe ist ein 2 paranitrophenyl 3 phenyl 4 phtalidyl 5 methyl Pyrazol.

Benzopyranol.

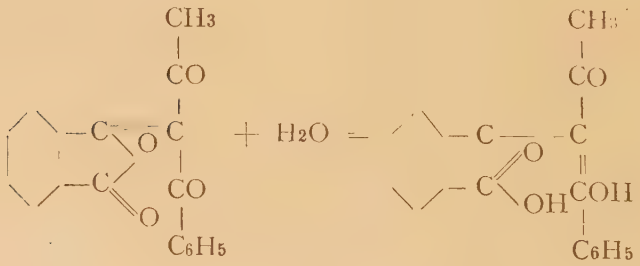
Bülow und seine Mitarbeiter[1]) haben eine Reihe von Versuchen veröffentlicht in welchen sie dartun, in welch charakteristischer Weise Diketone sich mit Phenolen zu Benzopyranolen verbinden. Sie gingen dabei in der Weise vor, dass sie Diketone in Eisessig lösten und durch Einleiten von trocknem Salz-

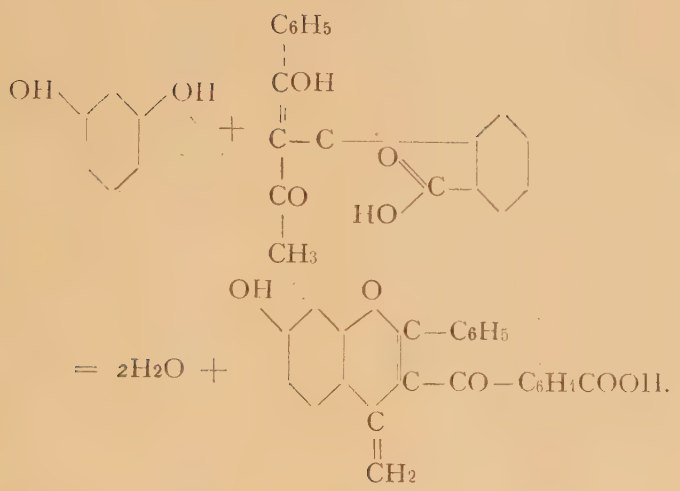
[1]) Bülow und Wagner, B. B. 34. 89. (1901).
Bülow und v. Sicherer, B. B. 34. 2368. (1901).
Bülow und Grotowsky, B. B. 35. 1519. (1902).

säuregas mit Phenolen kondensierten, es resultierten dabei die salzsauren Salze der Benzopyranole.

Ein Versuch, ausgehend vom Phtalylbenzoylaceton zu einem Benzopyranol zu gelangen, hatte von vornherein wenig Aussicht auf Erfolg, da ja dem Phtalylbenzoylaceton die beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe fehlen, die bei der Bildung der Benzopyranole in Reaktion treten. Tatsächlich ist es mir trotz einer Reihe von Versuchen nicht gelungen ein salzsaures Salz eines Benzopyranols in einigermassen befriedigender Ausbeute darzustellen. Vielleicht liegt die Schwierigkeit darin, dass sich — wie später gezeigt werden wird — das Phtalylbenzoylaceton zur Bildung eines Benzopyranols in eine Carbonsäure umlagert, in welcher die saure Gruppe nun die Bildung eines salzsauren Salzes verhindert. Immerhin halte ich die Bildung eines salzsauren Salzes auch bei einer Kondensation des Phtalylbenzoylacetons mit Phenolen nicht für ausgeschlossen, da ja *Bülow* in letzter Zeit erst salzsaure Salze von Benzopyranolen, die eine Carboxylgruppe enthalten, dargestellt hat. Die freie Base, die später beschrieben werden wird, hat eine gelbliche Farbe; bei einem Versuch der Darstellung eines salzsauren Salzes des Benzopyranols ist es mir nun geglückt, geringe Mengen eines grün gefärbten krystallinischen Körpers zu isolieren, der die Chlorreaktion nach häufigen Auswaschen mit Äther noch zeigte, möglicherweise war dies ein salzsaures Salz, es gelang mir leider nicht eine zur Analyse genügende Menge zu erhalten. Der Versuch, ein salzsaures Salz darzustellen wurde aufgegeben, da es mir unterdessen gelungen war, die

freie Base in beträchtlicher Ausbeute zu gewinnen. Man geht dabei genau so vor, wie es *Bülow* und seine Mitarbeiter für die Darstellung des salzsauren Salzes verlangen, nur setzt man zu der mit Salzsäuregas gesättigten Lösung des Phtalylbenzoylacetons in Eisessig nicht Äther, sondern Wasser im Überschuss zu; die grüne Farbe der Flüssigkeit geht in gelb über und es scheiden sich reichliche gelbe Massen des Benzopyranols in amorpher Gestalt ab. Dieselben lassen sich jedoch, wenn auch ziemlich schwer aus Eisessig in Krystallen erhalten. Die Reaktion zwischen Phtalylbenzoylaceton und Resorcin geht in der Weise vorsich, dass sich an das Phtalylbenzoylaceton zunächst unter Bildung einer Carbonsäure ein Molekül Wasser anlagert, welches dann bei der Benzopyranolbildung zum Teil mit dem Resorcin in Reaktion tritt:



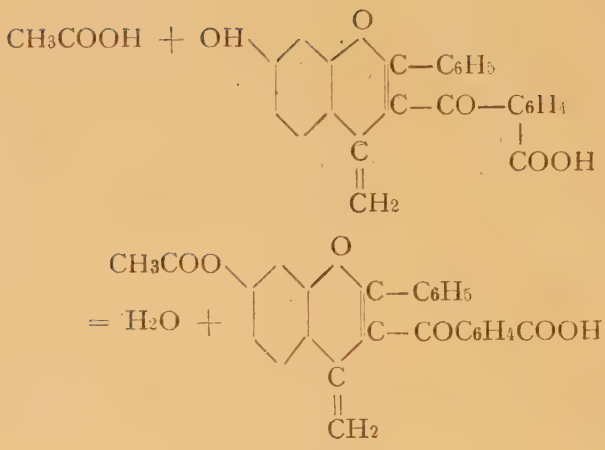


Der entstandene Körper ist also ein 2 phenyl-3 benzoylorthocarbonsäure 4 methyl 7 oxy [1,4 anhydro] Benzopyranol.

Er muss nach obiger Formel eine Carbonsäure sein und ausserdem wäre in ihm noch eine Hydroxylgruppe nachzuweisen. Dass tatsächlich eine Carbonsäure vorliegt, erkennt man an der Leichtigkeit, mit welcher er sich in verdünntem Natriumkarbonat lösen und durch Salzsäure wieder ausfällen lässt. Die Hydroxylgruppe wurde durch die Bildung eines Acetylproduktes nachgewiesen. Ausserdem wurde zum völligen Beweis der obigen Struktur eine Spaltung mit 10 % iger Kalilauge ausgeführt.

Acetylprodukt.

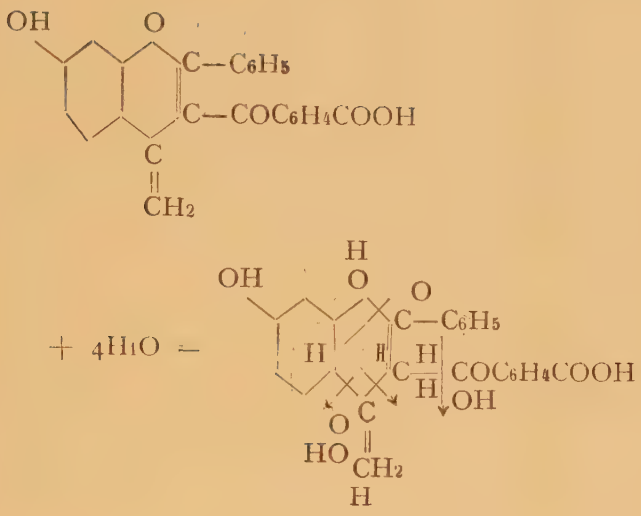
Lässt man auf das gebildete Benzopyranol in geeigneter Weise Essigsäureanhydrid einwirken, so bildet sich ein Acetylprodukt, dessen Entstehung sich folgendermassen formuliert:



Es liegt also hier ein 2 phenyl 3 benzoylorthocarbonsäure 4 methyl 7 acetoxy [1,4 anhydro] Benzopyranol vor.

Aufspaltung durch Kalilauge.

Einen weiteren Beweis für die angegebene Struktur des Benzopyranols giebt eine Aufspaltung durch 10 % ige Kalilauge. Die Spaltung greift auch hier — wie bisher an Benzopyranolen beobachtet wurde — an dem Äthersauerstoffatom an, unter Aufnahme von 4 Molekülen Wasser bildet sich Phtalsäure, Essigsäure, Resorcin und Acetophenon, wobei die beiden letztgenannten sich teilweise wieder umsetzen und Resacetophenon bilden:



Kocht man das Benzopyranol ein bis zwei Stunden lang am Rückflusskühler mit 10 %iger Kalilauge und destilliert dann unter Zusatz von Wasser ab, so enthält das Destillat Acetophenon. Dasselbe wurde identifiziert durch Überführung in Acetophenonparanitrohydrazon.

Die bei der Destillation zurückbleibende Lösung enthält dann noch Resacetophenon, Resorcin, Phtalsäure und Essigsäure. Die alkalische Lösung wurde nun zunächst mit verdünnter Salzsäure abgestumpft, wobei die alkalische Reaktion jedoch nicht verschwinden darf, und dann bis zur Sättigung Kohlensäure eingeleitet. Durch anhaltendes Ausschütteln mit Äther lässt sich nun fast sämmtliches Resorcin und Resacetophenon aus der wässrigen Lösung herausnehmen. Der Äther wurde über Chlorcalcium ge-

trocknet und abdestilliert, es blieben dunkelbraun gefärbte Krystalle und eine bräunliche Lösung zurück. Der Rückstand wird jetzt mit wenig eiskaltem Wasser behandelt, Resorcin geht in Lösung, Resacetophenon bleibt zurück. Die wässrige Lösung, welche das Resorcin enthält, wird bis zur Trockne eingedampft. Eine kleine Probe des Rückstandes zeigt beim Schmelzen mit Phtalsäureanhydrid deutlich Fluorescenz, ferner erhält man durch Schmelzen einer Probe mit Natriumnitrit und Lösen der Schmelze in Wasser Lacmoïd in schönster Form. Durch Versetzen der verdünnten Lösung des Resorcins mit Natriumnitrit wurde es übergeführt in Dinitrosoresorcin; dasselbe zeigt die von *Oberheide* und *Deiglmayr* angegebenen Eigenschaften, sowie auch den von ihnen angeführten Schmelzpunkt.

Das zurückbleibende Resacetophenon wurde aus Wasser umkrystallisiert, sein Verhalten stimmt mit dem von *Nenki*[1]) beschriebenen überein. Zur weiteren Charakterisierung wurde dasselbe übergeführt in Resacetophenonparanitrohydrazon, über welches sich jedoch in der Litteratur keine Angaben finden. Es wurde deshalb aus käuflichem Resacetophenon durch Kondensation mit Paranitrophenylhydrazin ein Präparat dargestellt, dessen Eigenschaften mit dem aus der Spaltung gewonnenen vollständig übereinstimmen. Der Schmelzpunkt der beiden Körper war nicht zu bestimmen, da sie bei der Temperatur der siedenden Schwefelsäure unverändert bleiben. Beide sind schwer löslich in Alkohol,

[1]) Journal für pract. Chemie 23. 147.

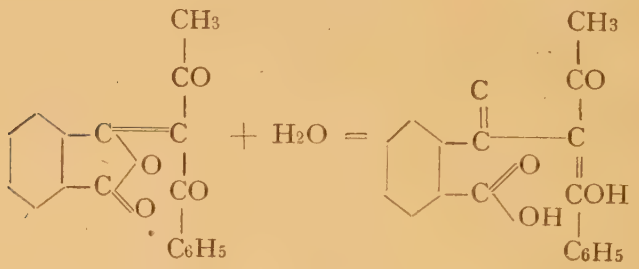
Äther und Eisessig, unlöslich in Chloroform. Giebt man zu geringen Mengen der beiden Körper sehr verdünnte Kalilauge, so gehen sie in Lösung, wobei sich die Flüssigkeiten prächtig violett färben. Verdünnt man jetzt diese Lösungen mit viel Leitungswasser, so schlägt die Farbe der Flüssigkeiten in tiefes Blau um. Die Färbung wird hervorgerufen durch einen flockigen, in der Flüssigkeit suspendierten Niederschlag, der sich nach einigen Tagen auf dem Boden des Reagenzrohres absetzt, wobei die darüberstehende Flüssigkeit wieder farblos wird. Wahrscheinlich wird dieser Niederschlag hervorgerufen durch den Kalk des Leitungswassers, da destilliertes Wasser ihn nicht giebt.

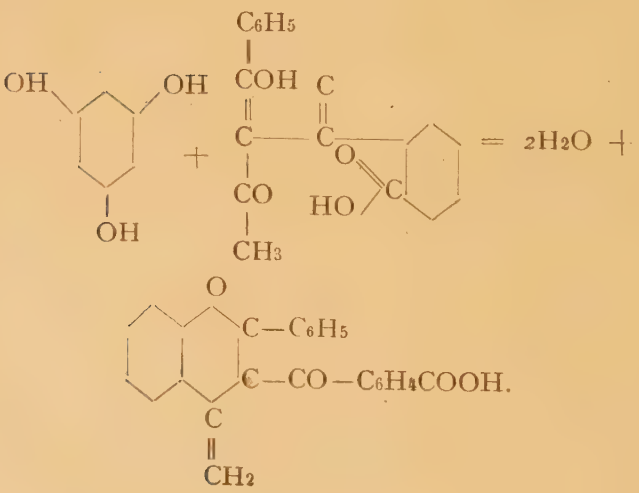
Die Lösung nun, aus der durch Ausschütteln mit Äther das Resorcin und das Resacetophenon entfernt sind, wird eingedampft und mit verdünnter Salzsäure im Überschuss versetzt, es fällt Phtalsäure aus, welche abfiltriert und aus wenig Wasser umkrystallisiert wird.

Das Filtrat wird mit überschüssiger Sodalösung wiederum alkalisch gemacht und bis zur vollkommenen Trockne eingedampft. Der fein gepulverte Rückstand wird mit absolutem Alkohol gekocht, wodurch das Natriumacetat in Lösung geht, während das in Alkohol unlösliche Natriumchlorid zurückbleibt. Die bis zur Trockene eingedampfte alkoholische Lösung hinterlässt einen Rückstand, der mit arseniger Säure erhitzt die Cacodylreaktion giebt, es war also in dem Alkohol Natriumacetat vorhanden.

Kondensation mit Phloroglucin.

In derselben Weise wie die Einwirkung von Resorcin auf Phtalylbenzoylaceton wurde die mit Phloroglucin geleitet. Es resultiert dabei ein amorpher, pfirsichrot gefärbter Körper, der sich aus Eisessig in Krystallen erhalten lässt. Der Vorgang seiner Bildung lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:

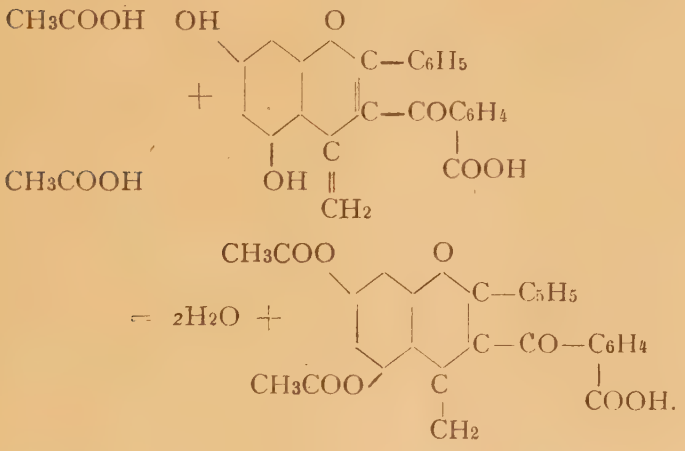




Der neu entstandene Körper ist also ein 2 phenyl-3 benzoylorthocarbonsäure 4 methyl 5,7 dioxy [1,4 anhydro] Benzopyranol.

Acetylprodukt.

Auch von diesem neuen, durch Kondensation von Phloroglucin mit Phtalylbenzoylaceton gewonnenen Benzopyranol wurde ein Acetylprodukt dargestellt, dasselbe unterscheidet sich von dem ersten Acetylprodukt nur durch eine weitere Essigsäurerestgruppe, es entsteht wie folgt:



Es liegt also hier ein 2 phenyl 3 benzoylorthocarbonsäure 4 methyl, 5,7 diacetoxy [1.4 anhydro] Benzopyranol vor.

Experimenteller Teil.

Phtalylbenzoylaceton.

In einem Kolben von 1 1/2 bis 2 Liter Inhalt werden 2,8 gr von den Krusten befreites Natrium in Form von dünnem Draht in einen Liter absoluten Äther eingepresst. Hierauf giebt man rasch 20 gr Benzoylaceton hinzu und versieht den Kolben mit einem Rückflusskühler; der Äther kommt in gelindes Sieden, welches man durch Aufsetzen des Kolbens auf ein warmes Wasserbad verstärkt und ungefähr noch 2—3 Stunden (bis nämlich alles Natrium in Lösung gegangen ist) unterhält. Das erkaltete Gemisch giebt man in ein Becherglas, welches man zweckmässig mit Eisstückchen kühlt und lässt unter tüchtigem Umrühren (am besten mit einem Wasserrührwerk) 12,5 gr Phtalylchlorid zu der Mischung tropfenweise zufliessen. Die Flüssigkeit färbt sich orange- bis dunkelrot, man lässt nun am besten bei möglichst niederer Temperatur einen Tag lang stehen; der Geruch der Flüssigkeit nach Phtalylchlorid ist alsdann verschwunden, während sich auf dem Boden des Gefässes ein Gemisch von

Benzoylaceton und Phtalylbenzoylaceton abgesetzt hat. Man giebt unter Umrühren die gleiche Menge Wasser zu, das Wasser nimmt eine gelbe Farbe an, von dem darin aufgelösten Na-Salz des Benzoylacetons, der Äther färbt sich ebenfalls gelblich vom gelösten Benzoylaceton, welches sich bei der Reaktion abgespalten hat, während sich zwischen Äther und Wasser das Phtalylbenzoylaceton als orangegelbe krystallinische Masse abscheidet. Dasselbe wird abgesaugt, zunächst mit Wasser und dann mit Äther ausgewaschen, wobei die gelbe Farbe fast ganz verschwindet und getrocknet. Einer theoretischen Ausbeute von 12 gr entspricht eine wirkliche von 11—11,5 gr, die Reaktion verläuft demnach quantitativ.

Das Phtalylbenzoylaceton ist unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin, es löst sich in Essigäther, Chloroform, Aceton, Benzol, Alkohol und Eisessig. Es lässt sich aus Alkohol und Eisessig umkrystallisieren, am besten aus Eisessig. Die bei der Umkrystallisation erhaltene Mutterlauge enthält noch beträchtliche Mengen von Phtalylbenzoylaceton, die auf Zusatz von überschüssigem Wasser ausfallen, dieselben sind jedoch nicht so schön krystallinisch wie das erste Produkt und müssen vor der Weiterbehandlung nochmals aus Eisessig unter Zusatz von wenig Tierkohle umkrystallisiert werden.

Das reine Phtalylbenzoylaceton ist ein in glänzend weissen, teilweise durchsichtigen hexagonalen Blättchen krystallisierender Körper, der bei 175° C schmilzt. Eine Analyse ergab folgende Zahlenwerte:

Angewande Subtstanz:

0,1416 gr gef. CO_2 = 0,3831 gr gef. H_2O = 0,0547 gr.

Berechnet:	Gefunden:
C = 74,0 %. H = 4,1 %.	C = 73,78 %. H = 4.29 %.

Eine Molekulargewichtsbestimmung, die durch Gefrierpunktserniedrigung mit einem Beckmann'schen Apparat ermittelt wurde, gab folgende Daten:

Angewandtes Benzol: 25,19 gr.

Angewandte Substanz: 0,1211 gr. $\Delta = 0{,}08^0$ C.

Berechnet:	Gefunden:
M = 292.	M = 306,5.

Phtalylbenzoylacetondihydrazon.

5 gr Phtalylbenzoylaceton werden in möglichst wenig kochendem Eisessig gelöst und dazu 4 gr Phenylhydrazin gegeben, worauf die Mischung ungefähr eine halbe Stunde lang gekocht und dann sich selbst überlassen wird. Zweckmässig ist es, wenn man nach dem Kochen einige Tropfen Wasser zu der Lösung giebt und tüchtig umschüttelt, der Körper krystallisiert dann eher. Nach 5 – 8 Tagen saugt man ab, nach dieser Zeit befindet sich zwar immer noch die Hälfte der theoretisch berechneten Menge in der Mutterlauge, es krystallisiert jedoch dann nichts mehr aus. Auf Zusatz von überschüssigem Wasser fallen diese Mengen noch aus der Mutterlauge aus, sie sind jedoch ölig und werden durch Umkrystallisieren nie rein erhalten, weshalb man sie am besten vernachlässigt.

Phtalylbenzoylacetondihydrazon ist unlöslich in Wasser und Ligroïn; schwer löslich in Äther, löslich

in Eisessig, Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform und Essigäther. Aus Eisessig umkrystallisiert zeigt der Körper einen Schmelzpunkt von 181° C. Die Analyse des Phtalylbenzoylacetondihydrazons ergab folgendes:

Bestimmung des C und H Gehaltes.

Angewandte Substanz:
0,1438 gr gef. CO_2 = 0,4012 gr gef. H_2O = 0,0672 gr.

Berechnet:	Gefunden:
C = 76,27 %. H = 5,09 %.	C = 76,09 %. H = 5,2 %.

Bestimmung des N Gehaltes.

Angewandte Substanz: 0,1424 gr.

Gefundener Stickstoff: 15,4 ccm.
t = 24° C. B = 741 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N = 11,87 %.	N = 11,81 %.

Phtalylbenzoylacetondiparanitrohydrazon.

Zu 5 gr Phtalylbenzoylaceton giebt man in einem kleinen Kölbchen 5 gr Paranitrophenylhydrazin und 20 ccm Eisessig. Nachdem man ungefähr eine halbe Stunde lang bei aufgesetztem Steigrohr gekocht hat, lässt man erkalten, es scheiden sich dann allmählich, besonders wenn man nach dem Kochem einige Tropfen Wasser zugesetzt hat, orangerote Krystalle ab. Dieselben werden abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert, der Körper fällt in schönen, schwach gelblich gefärbten langen Nadeln aus. Das Phtalylbenzoylacetondiparanitrohydrazon ist unlöslich in Wasser, Äther, Alkohol,

Ligroïn und Benzol, schwer löslich in Essigäther, löslich in Eisessig, Chloroform und Azeton. Aus Eisessig umkrystallisiert zeigt er einen Schmelzpunkt von 243° C.

Eine Analyse ergab folgende Zahlenwerte:

Bestimmung von C und H.

Angewandte Substanz:

0,1535 gr gef. CO_2 = 0,3612 gr gef. H_2O = 0,0522 gr.

Berechnet:	Gefunden:
C = 64,05 %. H = 3,91 %.	C = 64,17 %. H = 3,77 %.

Bestimmung des N Gehaltes.

Angewandte Substanz: 0,1282 gr.

Gefundener Stickstoff: 17,90 ccm.

t = 23,5° C. B = 739 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,94 %.	N = 15,2 %.

Phtalylbenzoylacetondiparabromhydrazon.

Zu 5 gr Phtalylbenzoylaceton gebe man 6,5 gr Parabromphenylhydrazin. Das Gemenge wird mit 20—30 ccm Eisessig übergossen und ½ Stunde lang bei aufgesetztem Steigrohr gekocht. Hierauf setzt man einige Kubikcentimeter Wasser hinzu und überlässt die Flüssigkeit sich selbst. Nach kurzer Zeit schon schiessen Krystalle von Phtalylbenzoylacetondiparabromhydrazon an, und nachdem man über Nacht hat stehen lassen kann man absaugen. Ein abermaliger Zusatz von Wasser (5 ccm) zur Mutterlauge und weiteres Krystallisierenlassen vermehrt die Ausbeute um ein Beträchtliches. Der Körper ist unlöslich in Wasser und Äther; er löst

sich in Eisessig, Alkohol, Benzol, Aceton, Essigäther und Chloroform.

Aus Eisessig umkrystallisiert erhält man ihn in schönen langen gelben Nadeln, die bei 201° schmelzen.

Die Analyse des Phtalylbenzoylacetondiparabromhydrazons ergab folgendes:

Bestimmung von C und H.

Angewandte Substanz:

0,2028 gr gef. CO_2 = 0,4253 gr gef. H_2O = 0,0633 gr.

Berechnet:	Gefunden:
C = 57,14 %. H = 3,49 %.	C = 57,19 %. H = 3,47 %.

Bestimmung des N Gehaltes.

Angewandte Substanz: 0,1049 gr.

Gefundener Stickstoff: 8,1 ccm.

t = 13° C. B = 758 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,89 %.	N = 9,1 %.

Bestimmung des Br Gehaltes.

Angewandte Substanz: 0,1109 gr.

Gefundenes AgBr = 0,0666 gr.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 25,39 %.	Br = 25,51 %.

Phtalylbenzoylacetondisemicarbazon.

4 gr Semicarbazidchlorhydrat werden in möglichst wenig Wasser gelöst und dazu 5 gr (etwas mehr als die berechnete Menge) gepulvertes, entwässertes Natriumacetat gegeben. Zu diesem Gemisch fügt man 250 ccm absolutem Alkohol und

kocht ungefähr 10 Minuten lang am Rückflusskühler. Nachdem man durch Filtrieren durch ein Faltenfilter die Lösung von dem abgeschiedenen Kochsalz getrennt hat, giebt man zu der Flüssigkeit 5 gr Phtalylbenzoylaceton und kocht so lange am Rückflusskühler bis eine Probe der Mischung mit Eisenchlorid die Diketonreaktion nicht mehr giebt, was ungefähr 6—8 Stunden in Anspruch nimmt. Zu der erkalteten Mischung giebt man hierauf 10 ccm Wasser und lässt ein bis zwei Tage stehen. Es scheidet sich dann das Phtalylbenzoylacetondisemicarbazon ab.

Der neue Körper ist unlöslich in Wasser, Äther, Ligroïn, Benzol, Essigäther, Aceton und Chloroform, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in heissem Eisessig, aus welchem er in glänzend weissen kleinen Nädelchen krystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 252° C. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Bestimmung von C und H.

Angewandte Substanz:
0,1706 gr gef. CO_2 = 0,3703 gr gef. H_2O = 0,0660 gr.

Berechnet:	Gefunden:
C = 59,11 %. H = 4,43 %.	C = 59,19 %. H = 4,29 %.

Bestimmung des N Gehaltes.

Angewandte Substanz: 0,1964 gr.
Gefundener Stickstoff: 36,0 ccm.
t = 19° C. B = 738 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N = 20,69 %.	N = 20,4 %.

Phtalylbenzoylacetondioxim.

2,5 gr salzsaures Hydroxylamin werden zusammen mit 5,5 gr gepulvertem entwässerten Natriumacetat in möglichst wenig Wasser gelöst und zu einer Lösung von 5 gr Phtalylbenzoylaceton in 100 ccm Eisessig zugegeben. Hierauf kocht man die Mischung mehrere Stunden lang am Rückflusskühler. Zu der erkalteten Flüssigkeit giebt man sodann in kleinen Portionen solange Wasser, bis die entstehende Trübung eine bleibende ist. Hierauf wird das Gemisch erwärmt, die Trübung verschwindet wieder. Nach einigen Tagen (manchmal sogar erst nach 8—10 Tagen) scheidet sich das Phtalylbenzoylacetondioxim in glänzend weissen Blättchen ab. Nach dem Abfiltrieren giebt man zur Mutterlauge abermals Wasser, worauf sich sofort noch ziemliche Mengen Substanz abscheiden.

Das Phtalylbenzoylacetondioxim ist unlöslich in Wasser, es löst sich in Eisessig, Alkohol, Äther, Benzol, Essigäther, Aceton und Chloroform sehr leicht, in Ligroïn erst beim Erhitzen. Es besitzt einen charakteristischen Geruch, der an den des Kampfers erinnert, der Schmelzpunkt liegt bei 63° C. Die Analyse ergab folgendes:

Bestimmung von C und H.

Angewandte Substanz:

0,1298 gr gef. CO_2 = 0,3198 gr gef. H_2O = 0,0525 gr.

Berechnet:		Gefunden:	
C = 67,08 %	H = 4,34 %	C = 67,10 %	H = 4,49 %

Bestimmung des N Gehaltes.

Angewandte Substanz: 0,1257 gr.

Gefundener Stickstoff: 9,6 ccm.

$t = 17^0$ C. $B = 738$ mm.

Berechnet:	Gefunden:
$N = 8{,}69\,^0/_0$.	$N = 8{,}6\,^0/_0$.

Spaltungsprodukte des Phtalylbenzoylacetons.

Aufspaltung durch Wasser.

5 gr Phtalylbenzoylaceton werden in einem Rundkolben von $1\frac{1}{2}$ Liter mit 150 ccm. Wasser 4—5 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Hierauf wird die Flüssigkeit bei schräg gestelltem Kühler destilliert, während man durch einen Tropftrichter Wasser zutropfen lässt, so dass sich die Flüssigkeit im Kolben nicht verringert. Mit dem Wasserdampf geht andauernd Benzoylaceton über, welches sich teilweise in krystallinscher Form an den Wänden des Kühlers absetzt. Sobad das übergehende Destillat keine Spuren von Benzoylaceton mehr enthält — was nach ungefähr 15 Stunden der Fall ist — lässt man die Flüssigkeit des Kolbens bis auf 50 ccm eindampfen und erkalten. Es scheidet sich dabei Phtalsäure in weissen Nadeln ab. Dieselbe wurde identifiziert dadurch, dass sie sich bequem sublimieren lässt und aus heissem Wasser umkrystallisiert einen Schmelzpunkt von 213^0 C zeigt.

Das Destillat wird mit wenig Natronlauge versetzt, wobei das Benzoylaceton in Lösung geht und ausgeäthert. Die erhaltene ätherische Lösung wird

über Calciumchlorid getrocknet und hierauf der Äther verdampft, das in geringen Mengen vorhandene Acetophenon bleibt zurück. Dasselbe wird mit wenig Eisessig und einigen Körnchen Paranitrophenylhydrazin versetzt; es scheiden sich nach kurzer Zeit orangerote Krystalle ab, welche aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 183—184° C zeigen, es liegt also hier das von *Bülow* und *Wa ner* a.O. beschriebene Acetophenonparanitrohydrazon vor.

In die wässrige Lösung des Destillates nun leite man einen Strom von Kohlensäure ein, nach ungefähr 2 Stunden scheidet sich das Benzoylaceton ab, welches den Schmelzpunkt 60° C zeigt.

Aufspaltung durch alkoholisches Ammoniak.

a) In der Kälte. 5 gr fein verriebenes Phtalylbenzoylaceton werden mit 300 ccm absoluten Alkohol übergossen und in die Flüssigkeit bis zur Sättigung ein Strom von trocknem Ammoniakgas eingeleitet, wobei man die Flüssigkeit, um Temperaturerhöhung zu vermeiden, zweckmässig in Eiswasser stellt. Der Alkohol nimmt eine schöne grünliche Farbe an, während auf dem Bodem des Gefässes ein kleiner Rest unaufgelösten Benzoylacetons sich absetzt. Von diesem Rest wird abfiltriert und hierauf die Flüssigkeit ein bis zwei Tage lang in der Kälte stehen lassen; es seheidet sich sodann an den Wänden und auf dem Boden des Gefässes das Phtalyldiamid in Rhomboedern ab. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 228—229° C, während eine Stickstoffbestimmung folgendes Resultat gab:

Angewandte Substanz: 0,1610 gr.
Gefundener Sticksoff: 24,8 ccm.

t = 17° C.	B = 722 mm.
Berechnet:	Gefunden:
N = 17,07 %.	N = 16,96 %.

Das Filtrat wurde bis auf 100 ccm eingedampft, wobei der Ammoniak entweicht, und zu der Lösung Wasser im Überschuss zugegeben, es scheiden sich weisse feine Nadeln vom Schmelzpunkt 60° C ab, die die Diketonreaktion zeigen, es liegt also hier Benzoylaceton vor.

b) In der Hitze. 3 gr Phtalylbenzoylaceton werden mit 30 ccm alkoholischem Ammoniak (zu bereiten aus absoluten Alkohol durch Sättigen mit Ammoniakgas) in ein Bombenrohr eingeschlossen und eine Stunde lang im Schiessofen auf 120° C erhitzt. Es scheiden sich beim Erkalten in der Röhre Krystalle von Phtalyldiamid ab. Dieselben werden abfiltriert, sie zeigen einen Schmelzpunkt von 228—229° C; eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes:

Angewandte Substanz: 0,1285 gr.
Gefundener Stickstoff: 19,4 ccm.

t = 16° C.	B = 742 mm.
Berechnet:	Gefunden:
N = 17,07 %.	N = 17,18 %.

Aus dem Filtrat wurde zunächst durch Erhitzen der überschüssige Ammoniak vertrieben und hierauf bis zur bleibenden Trübung mit Wasser versetzt. In feinen gelben Nadeln fällt das von *Bülow* a. O. beschriebene Benzoylacetonamin aus. Dasselbe zeigt, aus Äther umkrystallisiert, einen Schmelzpunkt von

143° C. Eine Stickstoffbestimmung des Körpers führte zu folgendem:

Angewandte Substanz: 0,1011 gr.
Gefundener Stickstoff: 8,0 ccm.
t = 19° C. B = 738 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,7 %.	N = 8,83 %.

Aufspaltung durch wässriges Ammoniak in der Hitze.

3 gr Phtalylbenzoylaceton werden mit 30 ccm conc. Ammoniak in ein Bombenrohr eingeschlossen und im Schiessofen eine Stunde lang auf 120° C erhitzt. Nach dem Erkalten scheiden sich im Rohr Krystalle von Benzoylacetonamin ab. Dieselben werden abfiltriert, sie schmelzen bei 143° C. Nachdem die Substanz aus Äther umkrystallisiert war, wurde sie einer Analyse unterworfen, deren Resultat folgendes war:

Angewandte Substanz: 0,1352 gr.
Gefundener Stickstoff: 10,8 ccm.
t = 18° C. B = 742 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,7 %.	N = 9,0 %.

Das Filtrat wurde gekocht, bis aller Ammoniak ausgetrieben war; hierauf wurde ausgeäthert um das Acetophenon aus der Lösung zu entfernen. Dasselbe wurde zur Identifizierung wie oben in Acetophenonparanitrohydrazon übergeführt, welches einen Schmelzpunkt von 183—184° C zeigt.

Die zurückbleibende wässrige Lösung wird eingedampft, es scheiden sich beim Erkalten Krystalle

vom Schmelzpunkt 228—229° C ab, ihre Analyse ergab für das erwartete Phtalyldiamid stimmende Werte:

Angewandte Substanz: 0,1163 gr.
Gefundener Stickstoff: 17,8 ccm.
t = 18° C. B = 742 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N = 17,08 %	N = 17,25 %

Benzoylacetonbenzylorthocarbonsäure.

Zu 3 gr Phtalylbenzoylaceton gebe man Zinkstaub im Überschuss und koche das Gemenge mit 90 ccm Eisessig ungefähr eine halbe Stunde lang bei aufgesetztem Steigrohr. Hierauf filtriert man ab und setzt dem etwas erkalteten Filtrat so lange Wasser zu, bis eine bleibende Trübung entsteht. Das Ganze lässt man sodann einige Tage in Eiswasser stehen; es scheiden sich während dieser Zeit amorphe Massen — teilweise sogar ein öliges Produkt — der Carbonsäure ab. Dieselben lassen sich aus Alkohol in Krystallen von schönen weissen kleinen Nädelchen vom Schmelzpunkt 136° C erhalten. Benzoylacetonbenzylorthocarbonsäure ist unlöslich in Wasser und Ligroïn; schwer löslich in Benzol; löslich in Eisessig, Alkohol, Äther, Essigäther, Azeton, Chloroform und verdünnter Sodalösung. Eine Analyse ergab folgendes:

Angewandte Substanz:
0,1283 gr gef. CO_2 = 0,3438 gr gef. H_2O = 0,660 gr.

Berechnet:	Gefunden:
C = 72,97 %. H = 5,4 %.	C = 73,08 %. H = 5,7 %.

2-paranitrophenyl-3-phenyl-4-benzoylorthocarbonsäure-5-methyl Pyrazol,

5 gr Benzoylacetonbenzylorthocarbonsäure werden mit 3,5 gr Paranitrophenylhydrazin in 200 ccm Eisessig ungefähr eine halbe Stunde lang gekocht. Nach beendeter Reaktion setzt man so lange Wasser hinzu, bis eben eine bleibende Trübung entsteht und erhitzt nochmals zum Kochen, wobei die Trübung wieder verschwinden muss. Lässt man jetzt erkalten, so scheiden sich bald schön orange gefärbte Nädelchen vom Pyrazol ab. Dieselben zeigen aus Eisessig umkrystallisiert einen Schmelzpunkt von 219° C. Das Pyrazol ist unlöslich in Wasser; schwer löslich in Benzol; löslich in Eisessig, Alkohol, Äther, Essigäther, Aceton, Chloroform und verdünnter Sodalösung. Die Analysen ergaben folgende Zahlenwerte:

Bestimmung von C und H.

Angewandte Substanz:

0,1569 gr gef. CO_2 = 0,4034 gr gef. H_2O = 0,0670 gr.

Berechnet:	Gefunden:
C = 69,73 %. H = 4,84 %.	C = 70,11 %. H = 4,74 %.

Bestimmung des N Gehaltes.

Angewandte Substanz: 0,1441 gr.

Gefundener Stickstoff: 13,4 ccm.

t = 13° C. B = 724 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N = 10,17 %.	N = 10,45 %.

3-phenyl-4-benzoylorthocarbonsäure-5-methyl Isoxazol.

3,5 gr entwässertes Natriumacetat werden mit 2,5 gr salzsaurem Hydroxylamin 5—10 Minuten

lang am Rückflusskühler mit 200 ccm absoluten Alkohol erhitzt. Hierauf filtriert man das ausgefallene Kochsalz ab und giebt zu der Lösung 5 gr Benzoylacetonbenzylorthocarbonsäure. Die Lösung wird sodann 2 Stunden lang bei aufgesetztem Rückflusskühler gekocht, nach dem Erkalten giebt man die gleiche Menge Wasser zu und lässt das Gemisch über Nacht stehen; es scheidet sich das Isoxazol in weissen mikroskopisch kleinen quadratischen Blättchen ab, die sich aus Alkohol und wenig Wasser leicht umkrystallisieren lassen. Ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 189—190° C.

Das Isoxazol ist unlöslich in Wasser und Ligroin, löslich in Alkohol, Eisessig, Äther, Essigäther, Aceton, Chloroform, Benzol und verdünntes Sodalösung. Die Analysen zeigen folgendes:

Bestimmung von C und H.

Angewandte Substanz:

0,1251 gr gef. CO_2 = 0,3381 gr gef. H_2O = 0,0562 gr

Berechnet:	Gefunden:
C = 73,72 %. H = 5,12 %.	C = 73,77 %. H = 4,98 %.

Bestimmung des N Gehaltes.

Angewandte Substanz: 0,1642 gr.

Gefundener Stickstoff: 6,8 ccm.

Berechnet:	Gefunden:
N = 4,77 %.	N = 4,52 %.

Phtalidylbenzoylaceton.

3 gr Phtalylbenzoylaceton werden mit überschüssigem Zinkstaub in 90 ccm Eisessig ungefähr ½ Stunde lang bei aufgesetztem Steigrohr erhitzt,

hierauf filtriert man ab und lässt das Filtrat über Nacht stehen, es scheiden sich dann bereits beim Erkalten Krystalle von Zinkacetat ab, von diesen wird filtriert und zum Filtrat Wasser im Überschuss zugegeben, worauf sich sofort amorphe Massen von Phtalidylbenzoylaceton abscheiden, dieselben lassen sich aus Eisessig krystallinisch erhalten und zeigen alsdann einen Schmelzpunkt von 119° C.

Phtalidylbenzoylaceton ist unlöslich in Wasser, Äther, Ligroïn und verdünnter Sodalösung, löslich in Eisessig, Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform. Die Analyse ergab folgendes:

Angewandte Substanz:

0,1318 gr gef. CO_2 = 0,3548 gr gef. H_2O = 0,0580 gr

Berechnet:	Gefunden:
C = 73,47 %. H = 4,7 %.	C = 73,41 %. H = 4,9 %.

2 paranitrophenyl 3 phenyl 4 phtalidyl 5 methyl Pyrazol.

5 gr Phtalylbenzoylaceton wurden mit 3,5 gr Paranitrophenylhydrazin und 500 ccm Eisessig ungefähr 1 Stunde lang bei aufgesetztem Steigrohr gekocht, es scheiden sich zunächst ziemlich voluminöse Massen einer gelblich weissen Substanz ab, die jedoch bei längerem Kochen in Lösung gehen. Am Schluss der Reaktion erhalte ich eine klare braunrot gefärbte Lösung, dieselbe wird einige Tage stehen gelassen, es scheidet sich das Pyrazol in braunrot gefärbten Krystallen ab, dieselben schmelzen bei 169° C. Das Pyrazol ist unlöslich in Wasser, löslich in Eisessig, Alkohol, Äther, Essigäther, Aceton, Chloroform und Benzol.

Der Körper wurde umkrystallisiert aus Alkohol, da sich aus Eisessig leicht schmierige Produkte abscheiden, die Analyse ergab folgende Daten:

Bestimmung von C und H.

Angewandte Substanz:
0,1280 gr gef. CO_2 = 0,3269 gr gef. H_2O = 0,0453 gr

Berechnet:	Gefunden:
C = 70,07 %. H = 4,13 %.	C = 70,11 %. H = 4,02 %.

Bestimmung des N Gehaltes.

Angewandte Substanz: 0,1134 gr.
Gefundener Stickstoff: 10,8 ccm.

t = 22° C. B = 732 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N = 10,22 %	N = 10,38 %.

2 phenyl 3 benzoylorthocarbonsäure 4 methyl 7 oxy [1,4 anhydro] Benzopyranol.

5 gr Phtalylbenzoylaceton wurden in 250 ccm Eisessig in der Hitze gelöst. Nachdem man der Flüssigkeit 2,5 gr Resorcin zugegeben hat leitet man einen langsamen Strom trockenen Salzsäuregases bis zur Sättigung in dieselbe ein, was 6—8 Stunden beansprucht. Die Flüssigkeit wird langsam erkalten und man setzt den Kolben schliesslich in Eiswasser, um möglichst viel Salzsäuregas zu absorbieren. Das gut verschlossene Gefäss mit der während der Reaktion dunkelgrün gewordenen Flüssigkeit lässt man über Nacht stehen, es scheiden sich alsdann an den Wänden und auf dem Boden des Gefässes Krystalle von unverändertem Phtalyl-

benzoylaceton ab, von denselben wird abfiltriert (am besten durch einen mit Glaswolle verstopften Trichter) und zum Filtrat unter tüchtigem Umrühren Wasser im Überschuss zugefügt. Das in gelben amorphen Massen sich abscheidende Benzopyranol wird abfiltriert und getrocknet. Es enthält jetzt aber noch ziemliche Mengen unverändert gebliebenen Phtalylbenzoylacetons, die aus der Eisessiglösung ebenfalls mit ausgefallen sind. Man löst deshalb das fein verriebene Produkt in verdünnter Sodalösung filtriert mittelst Faltenfilters vom ungelösten Rückstand ab, setzt zum Filtrat verdünnte Salzsäure hinzu, filtriert wiederum ab und trocknet abermals. Aus Eisessig erhält man jetzt das Benzopyranol in gelben mikroskopisch kleinen Krystallen, die bei 245° C schmelzen.

Der Körper ist unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin, löslich in Alkohol, Eisessig, Essigäther, Aceton und Chloroform.

In conc. Schwefelsäure gelöst giebt es schwache Fluorescenz; eine Analyse ergab folgendes:

Angewandte Substanz:

0,1254 gr gef. CO_2 = 0,3455 gr gef. H_2O = 0,0482 gr

Berechnet:	Gefunden:
C = 75,0 %. H = 4,1 %.	C = 75,14 %. H = 4,26 %.

2 phenyl 3 benzoylorthocarbonsäure 4 methyl 7 acetoxy [1,4 anhydro] Benzopyranol.

3 gr wasserfreies Natriumacetat werden in 30 gr Eisessig in der Wärme gelöst und hierzu 2 gr des Benzopyranols und 6 gr Essigsäureanhydrid gegeben.

Die Mischung wird am Rückflusskühler wenige Minuten erhitzt (bei längerem Erhitzen tritt Spaltung des Acetylproduktes ein) und hierauf in Eiswasser gestellt, scheidet sich hierbei schon ein Niederschlag ab, so fügt man einige Tropfen Wasser hinzu, bis sich der Niederschlag eben wieder gelöst hat; jetzt filtriert man und giebt der Lösung nochmals einige Tropfen Wasser hinzu. Über Nacht scheiden sich weiss gefärbte feine Nädelchen ab, die aus Eisessig umkrystallisiert bei 198° C schmelzen.

Der Körper ist unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Eisessig und Alkohol. Die Verbrennung lieferte folgendes:

Angewandte Substanz:

0,1296 gr gef. CO_2 = 0,3481 gr gef. H_2O = 0,0512 gr.

Berechnet:	Gefunden:
C = 73,23 %. H = 4,22 %.	C = 73,1 %. H = 4,4 %.

Spaltung durch 10%ige Kalilauge.

10 gr des Benzopyranols werden in einem Kolben von 2 Liter Inhalt mit 300 ccm 10%iger Kalilauge zwei Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Hierauf destilliert man bei schräg gestelltem Kühler, wobei man durch einen Tropftrichter langsam Wasser zutropfen lässt, damit sich die Konzentration der Kalilauge nicht ändert. Nach 1—1½ Stunden enthält das übergehende Destillat keine Öltröpfchen mehr, worauf die Reaktion unterbrochen wird. Das Destillat wird sodann mehrere Male mit Äther ausgeschüttelt, der Äther einige Tage über Chlorcalcium getrocknet und abdestilliert, es bleibt

das Acetophenon zurück. Dasselbe wird durch Eisessig und Paranitrophenylhydrazin übergeführt in Acetophenonparanitrohydrazon, welches den Schmelzpunkt 183—184° C zeigt.

Die alkalische Lösung wird sodann mit verdünnter Salzsäure abgestumpft, wobei die Lösung jedoch immer noch alkalisch bleiben muss und mit Kohlensäure gesättigt. Hierauf schüttelt man dieselbe 10—15 Mal mit Äther aus, die ätherische Lösung enthält jetzt Resorcin und Resacetophenon, sie wird zunächst über Chlorcalcium getrocknet und dann der Äther abdestilliert. Der Rückstand wird mehrere Male mit wenig kaltem Wasser ausgelaugt, das Resorcin geht in Lösung, während Resacetophenon zurückbleibt. Das Resorcin wird durch Natriumnitrit übergeführt in Dinitroresorcin, welches den Schmelzpunkt 163—164°C zeigt.

Das Resacetophenon selbst zeigt den verlangten Schmelzpunkt von 142—143° C., es wurde übergeführt in Resacetophenonparanitrohydrazon. Dasselbe wurde einer Stickstoffbestimmung unterworfen, die folgendes Resultat ergab:

Angewandte Substanz: 0,1134 gr.
Gefundener Stickstoff: 15,4 ccm.

t = 23° C. B ≙ 738 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,6 %.	N = 14,85 %.

Die Lösung nun, der durch Ausschütteln mit Äther des Resorcin und des Resacetophenon entzogen ist, wird auf ungefähr 100 ccm eingedampft und mit verdünnter Salzsäure versetzt, es fällt Phtal-

säure aus, dieselbe zeigt aus Wasser umkrystallisiert einen Schmelzpunkt von 213° C und sublimiert beim Erhitzen im Reagenzrohr in charakteristischen Nadeln.

Das Filtrat wird mit Natriumkarbonat wieder alkalisch gemacht und bis zur Trockene verdampft; das fein zerriebene Pulver wird mit heissem absoluten Alkohol ausgelaugt und dieser bis zur Trockene eingedampft. Eine Spur des trockenen Rückstandes giebt beim Erhitzen mit arseniger Säure den erstickenden Geruch des Cacodyl, wodurch der Beweis des Vorhandenseins der Essigsäure als erbracht betrachtet werde.

2 phenyl 3 benzoylorthocarbonsäure 4 methyl 5,7 dioxy [1,4 anhydro] Benzopyranol.

5 gr Phtalylbenzoylaceton werden in kochendem Eisessig gelöst und nach Zusatz von 3 gr Phloroglucin in die heisse Lösung ein trockener Salzsäuregasstrom eingeleitet. Nachdem über Nacht gestanden hat wird vom unverändertem Phtalylbenzoylaceton abfiltriert und mit Wasser übersättigt, die dunkelrote Farbe der Flüssigkeit geht in helleres Rot über, es scheiden sich amorphe Massen eines phirsichroten Körpers ab, die in verdünnter Sodalösung gelöst und durch Salzsöure wieder ausgefüllt werden. Aus Eisessig umkrystallisiert zeigt der Körper einen Schmelzpunkt um 263° C.

Er ist unlöslich in Wasser, Äther und Ligroïn, löslich in Eisessig, Alkohol, Essigäther, Azeton und Chloroform; die Analyse ergab folgendes:

Angewandte Substanz: 0,1220 gr.

Gef. CO_2 = 0,3235 gr. Gef. H_2O = 0,0471 gr.

Berechnet:	Gefunden:
C = 72,0 % H = 4,0 %.	C = 72,3 % H = 4,2 %.

2 phenyl 3 benzoylorthocarbonsäure 4 methyl 5,7 diacetoxy [1,4 anhydro] Benzopyranol.

Behandelt man das Phloroglucinprodukt in derselben Weise wie das Resorcinprodukt mit Essigsäureanhydrid, so bildet sich auch hier ein Acetylprodukt, dasselbe ist jedoch nicht krystallinisch, die amorphen, schwach gelblich gefärbten Massen zeigen einen Schmelzpunkt von 189° C.

Der Körper ist unlöslich in Wasser, löslich in Eisessig, Äther, Ligroïn, Essigäther, Aceton und Chloroform. Nach längerem Trocknen im Wasserstoffstrom gab die Verbrennung folgende Resultate.

Angewandte Substanz: 0,1255 gr.

Gef. CO_2 = 0,3174 gr. Gef. H_2O: 0,0504 gr.

Berechnet:	Gefunden:
C = 69,4 % H = 4,1 %.	C = 68,9 % H = 4,4 %.

Inhalts-Übersicht.

Seite

Einleitung 7
Theoretischer Teil 9
Phtalylbenzoylaceton 9
Phtalylbenzoylacetondihydrazon 10
Phtalylbenzoylacetondiparanitrohydrazon 11
Phtalylbenzoylacetondiparabromhydrazon 11
Phtalylbenzoylacetondisemicarbazon 12
Phtalylbenzoylacetondioxim 13
Spaltungsprodukte des Phtalylbenzoylacetons . . . 14
Aufspaltung durch Wasser 14
Aufspaltung durch Ammoniak 15
Benzoylacetonbenzylorthocarbonsäure 16
Pyrazol derselben 17
Isoxazol derselben 18
Phtalidylbenzoylaceton 20
Pyrazol desselben 21
Benzopyranole 22
Condensation mit Resorcin 22
Condensation mit Phloroglucin 30
Experimenteller Teil 32
Phtalylbenzoylaceton 32
Phtalylbenzoylacetondihydrazon 34
Phtalylbenzoylacetondiparanitrohydrazon 35
Phtalylbenzoylacetondiparabromhydrazon 36
Phtalylbenzoylacetondisemicarbazon 37
Phtalylbenzoylacetondioxim 39
Spaltungsprodukte des Phtalylbenzoylacetons . . . 40
Aufspaltung durch Wasser 40
Aufspaltung durch Ammoniak 41

Seite

Benzoylacetonbenzylorthocarbonsäure 44
2 paranitrophenyl 3 phenyl 4 benzoylorthocarbonsäure 5 methyl Pyrazol 45
3 phenyl 4 benzoylorthocarbonsäure 5 methyl Isoxazol . 45
Phtalidylbenzoylaceton 46
2 paranitrophenyl 3 phenyl 4 phtalidyl 5 methyl Pyrazol . 47
2 phenyl 3 benzoylorthocarbonsäure 4 methyl 7 oxy [1,4 anhydro] Benzopyranol 48
2 phenyl 3 benzoylorthocarbonsäure 4 methyl 7 acetoxy [1,4 anhydro] Benzopyranol 49
Spaltung durch 10%ige Kalilauge 50
2 phenyl 3 benzoylorthocarbonsäure 4 methyl 5,7 dioxy [1,4 anhydro] Benzopyranol 52
2 phenyl 3 benzoylorthocarbonsäure 4 methyl 5,7 diacetoxy [1,4 anhydro] Benzopyranol 53